

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-007333

(43)Date of publication of application : 10.01.1992

(51)Int.Cl. C08G 73/10

(21)Application number : 02-107466

(71)Applicant : JAPAN CARLIT CO LTD:THE

(22)Date of filing : 25.04.1990

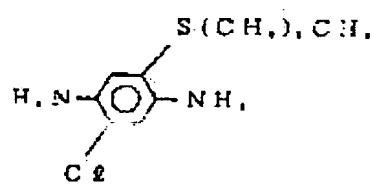
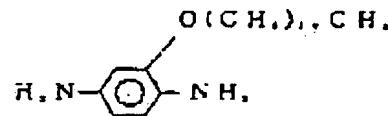
(72)Inventor : AOKI NOBUO  
EBISAWA MAKOTO

## (54) NEW POLYIMIDE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a polyamic acid which can give a polyimide excellent in film forming properties, liquid crystal orientation, etc., by polymerizing a tetracarboxylic acid component with a diamine component based on an aromatic diamine having a chain substituent as a side chain.

**CONSTITUTION:** A tetracarboxylic acid component (e.g. pyromellitic dianhydride) is polymerized with a diamine component based on an aromatic diamine having a chain substituent as a side chain or an aromatic diamine having a chain substituent and alkyl, alkoxy or halogen as side chains (e.g. a compound of formula I or II) to produce a polyamic acid. A solution containing this polyamic acid is cast over a specular surface such as a glass plate to form a film of a given thickness, and the polyamic acid is imidized through dehydrative cyclization with heating to obtain a polyimide film. The obtained polyimide film can be desirably used as a liquid crystal orientation film or the like.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-7333

⑮ Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 08 G 73/10識別記号 NTF  
府内整理番号 8830-4J

⑯ 公開 平成4年(1992)1月10日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

④ 発明の名称 新規ポリイミド

② 特願 平2-107466

② 出願 平2(1990)4月25日

⑦ 発明者 青木 延夫 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内

⑦ 発明者 海老沢 誠 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内

⑦ 出願人 日本カーリット株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

## 明細書

## 1. 発明の名称

新規ポリイミド

## 2. 特許請求の範囲

1. テトラカルボン酸成分と、側鎖に鎮状置換基を有する芳香族ジアミン、または側鎖に鎮状置換基と、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子とを有する芳香族ジアミンを主成分とするジアミン成分との重合によって得られるポリアミド酸。

2. テトラカルボン酸成分と、側鎖に鎮状置換基を有する芳香族ジアミン、または側鎖に鎮状置換基と、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子とを有する芳香族ジアミンを主成分とするジアミン成分との重合によって得られるポリアミド酸を、イミド化することによって得られるポリイミド。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、液晶配向膜等に用いられる新規なポ

リイミドおよびその製造に使用するポリアミド酸に関する。

## (従来の技術)

一般にポリイミド化合物は優れた耐熱性を有しているため、高温下で使用するフィルム、電線被覆材、接着材、塗料等の原料として非常に有用であり、最近ではエレクトロニクス、航空宇宙産業等の先端技術の分野においても大いに期待されている。例えば、液晶配向膜用のポリイミドは配向性がよく透明性に富み、かつ、電気および機械特性に優れているものが使用されている。しかし成膜性や配向制御性も最近特に重要な問題となっている。

従来のポリイミド化合物は、ビロメリト酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族アミンとを極性溶媒中で重合させ、芳香族ポリアミド酸溶液を得て、次にこの溶液を基材に塗布し、フィルムにした後、加熱等の方法により脱水閉環してポリイミドフィルムとしている。この加熱には400℃位の高温を要し、イミド化が脱水

反応のため、時としてボイド、ピンホールを生じることがある。特に液晶配向膜用に用いるポリイミドとしては、低温でイミド化するものが要求され、成膜性がよく、均質で平滑なフィルムが要求される。また、従来の液晶配向膜に用いられるポリイミドはプレチルト角がほとんど0に近かったが、最近ではコントラストや視覚特性を改良するためにプレチルト角の向上も要求されている。

## (発明が解決しようとする課題)

本発明は上記のように従来のポリイミドのフィルム成形温度、成膜性および特に液晶配向膜で重要なプレチルト角の改善を図るポリイミドおよびその製造に使用するポリアミド酸を提供するものである。

## (課題を解決するための手段)

上記の目的を達成するため、本発明者らは、芳香族ジアミンの核置換基に注目し、種々検討した結果、本発明のポリイミドおよびポリアミド酸を発明するに至った。

すなわち、本発明は、テトラカルボン酸成分と、

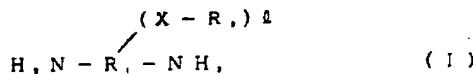
側鎖に鎖状置換基を有する芳香族ジアミン、または側鎖に鎖状置換基と、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子とを有する芳香族ジアミンを主成分とするジアミン成分との重合によって得られるポリアミド酸であり、上記ポリアミド酸を、イミド化することによって得られるポリイミドを提供するものである。

本発明者らは、芳香族ジアミンの核置換基に鎖状置換基を導入することにより、ポリアミド酸の有機溶媒に対する溶解性を向上させると同時に粘度を低下させて、イミド化時の脱水過程を円滑に進めることに成功した。これにより脱水温度を低下させ、さらに成膜性を向上させて、均質で平滑なフィルムにすることに成功した。また、ポリイミド側鎖に鎖状構造をプランチしたことにより、液晶配向膜で重要なプレチルト角を向上させることに成功したものである。

本発明のポリアミド酸およびポリイミドについて詳しく説明する。本発明のポリアミド酸の原料として使用するテトラカルボン酸には、ピロメリ

ト酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジタル酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルホン二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロヘキシル酢酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物等があげられ、これらは単独でまたは併せて用いられている。

本発明のポリアミド酸は、上記テトラカルボン酸と一般式(I)で表される芳香族ジアミンを有機極性溶媒中で、80℃以下の温度で重合させることによって得られる。

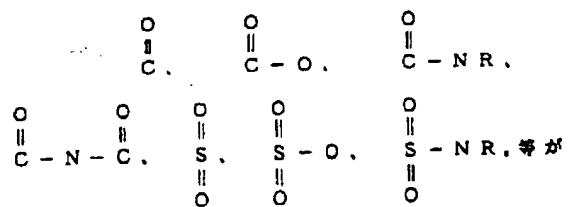


(ただし、式中、R<sub>1</sub>は芳香環であり、R<sub>1</sub>は鎖状置換基であり、Xは結合のみか、あるいは炭素、酸素、窒素、イオウの各々またはその組み合わせからなる官能基であり、Iは1, 2, 3または4を示す。)

有機極性溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジグライム、クレゾール、ハロゲン化フェノール等が好適である。特にN,N-ジメチルアセトアミドが好ましい。これらの有機極性溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いても支障はない。

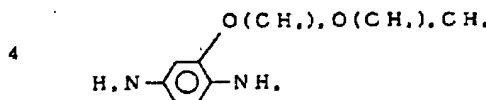
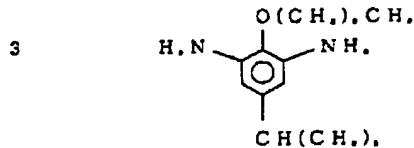
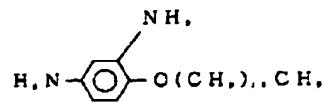
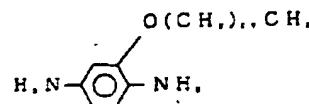
一般式(I)で表される芳香族ジアミンについ

て、さらに詳しく説明する。R<sub>1</sub>の芳香環には、他の置換基（アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子）があってもよいベンゼン環、ナフタリン環、ビフェニル環等があげられる。R<sub>2</sub>の鎖状置換基には、置換していくてもよい直鎖状または分歧状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基等があげられる。これらの置換基としてはアルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アシル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、アミノ基、アミド基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、芳香族基等があげられる。Xには、O、S、NR<sub>1</sub>、(R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、アシル基を示す。)。

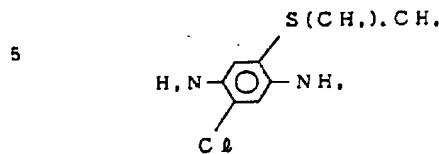


一般式(I)で示される化合物の具体例を下記にあげる。なお、化合物のNo.は実施例においても共通に用いる。

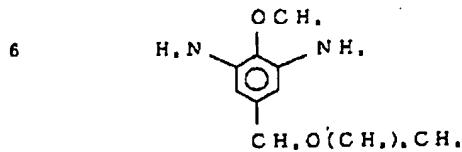
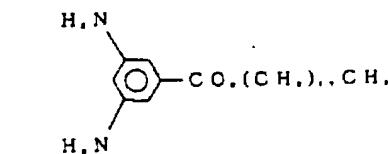
化合物 No. 構造式



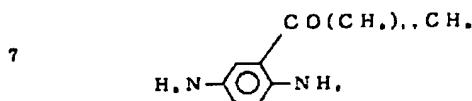
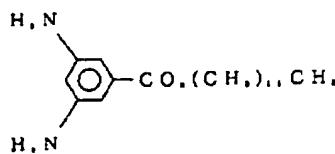
化合物 No. 構造式



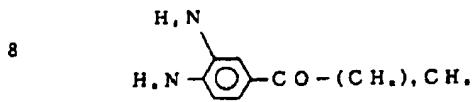
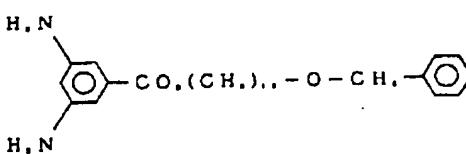
化合物 No. 構造式



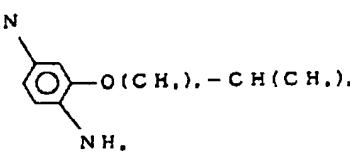
10

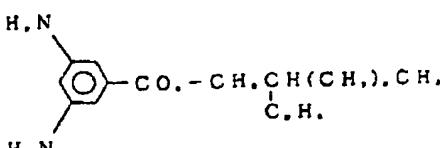
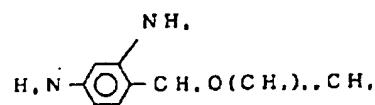
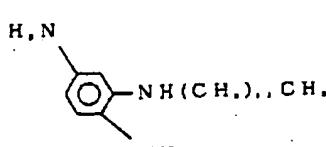
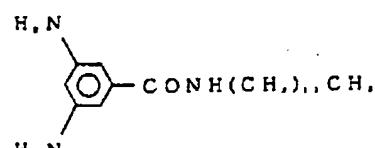
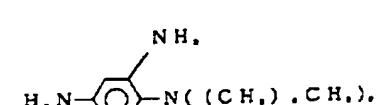
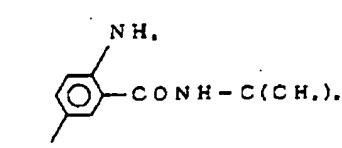
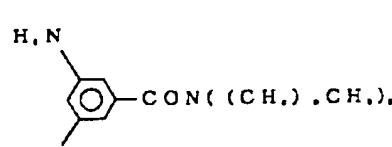


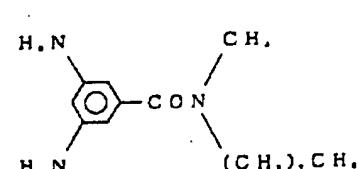
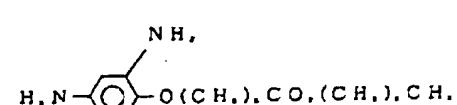
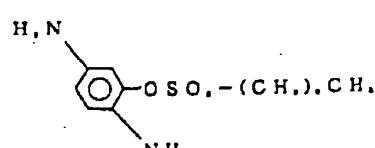
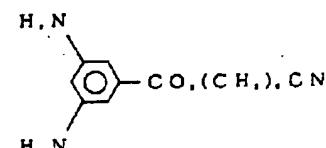
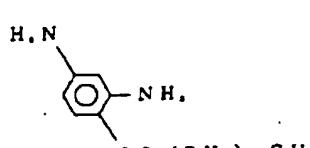
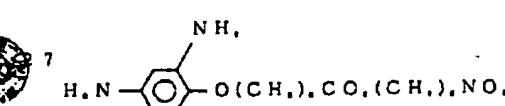
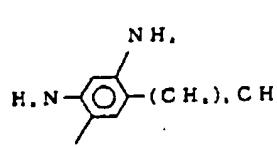
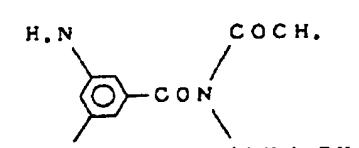
11



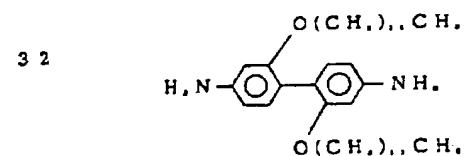
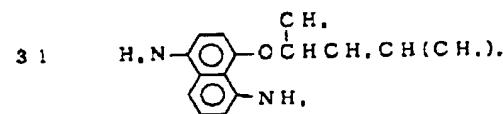
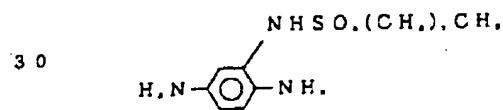
12



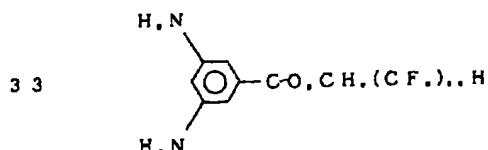
化合物 No.	構 造 式	化合物 No.	構 造 式
1 3		1 7	
1 4		1 8	
1 5		1 9	
1 6		2 0	

化合物 No.	構 造 式	化合物 No.	構 造 式
2 1		2 5	
2 2		2 6	
2 3		2 7	
2 4		2 8	

## 化合物 No. 構造式



## 化合物 No. 構造式



また一般のポリイミドに用いられるジアミン化合物、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、p-フェニレンジアミン、ベンジルジメチルベンジン、4,4'-ジメチルジフェニルチオエーテル、3,3'-ジメキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,3-

-ビス(3-アミノイソプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、α,ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、1,4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン等も併せて用いることができる。

本発明のポリイミドは、前記の重合反応により得られた本発明のポリアミド酸を含む溶液を用いて所望の形状の膜形体を形成し、この膜形体を空气中又は不活性ガス中において温度50~350℃、常圧もしくは減圧の条件下で有機溶性溶媒を蒸発除去すると同時にポリアミド酸を脱水閉環してポリイミドにすること等により得ることができる。また、上記ポリアミド酸をピリジンと無水酢酸のベンゼン溶液等を用い、脱溶媒とイミド化を行いポリイミドにすること等化学的イミド化方法によっても得ることができる。

ポリアミド酸溶液を用いての膜形の方法は、目的とする成形体の形状により異なる。例えばポリイミドフィルムを得る場合には、ガラス板、ステンレス等の鏡面に上記ポリアミド酸溶液を一定の

厚みになるように流延し、100~350℃の温度で徐々に加熱して脱水閉環させ、ポリアミド酸をイミド化することにより行なわれる。特にジアミンとして、一般式(1)の化合物を主に用いた本発明のポリアミド酸の場合は、150~250℃程度でも脱水閉環し得る。ポリアミド酸溶液からフィルム形成における有機溶性溶媒の除去およびポリアミド酸のイミド化のための加熱は、連続して行なってもよく、またこれらの工程を減圧下でしくは不活性ガス雰囲気中で行なってもよい。

また、ポリイミドフィルム形成の方法は、上記ポリアミド酸溶液をガラス板上等に流延して、100~150℃で30~120分加熱乾燥して皮膜を形成し、この皮膜をピリジンと無水酢酸のベンゼン溶液等に浸漬して脱溶媒とイミド化反応を行い、上記皮膜をポリイミドフィルムとする方法であり、この方法によつてもポリイミドフィルムを得ることができる。

このようにして得られるポリイミドの厚みは、その使用目的に応じて0.01μから100μ程

度まで様々であるが、本発明のポリイミドはいずれの厚みでも、成膜性が良好であり、また、その透明性も良好である。

次に液晶配向膜として用いる場合について更に詳しく説明する。本発明のポリアミド酸を0.1～20重量%含む溶被として、これをディップ法、スピナー法、スプレー法、印刷法などにより、液晶表示装置を構成する電極上に塗布し、150～250℃で加熱処理して、溶媒の除去と同時に脱水開環させてポリイミド膜を得る。このようにして得られた厚み0.1μ～0.01μのポリイミド膜の500nmにおける透過率は約95%になる。この膜をラビング処理して液晶配向膜とする。液晶配向膜と液晶間のプレチルト角は従来のポリイミド膜では2°以下であったが、本発明のポリイミド膜ではプレチルト角が高くなり、ほぼ垂直まで可能となった。

なお上記ポリアミド酸溶被を用いての試形は、上記のようなポリイミドフィルムの形成に限るものではなく、一般の成形体の形成にも適用できる

ものであり、その場合におけるポリアミド酸のイミド化も前記のような加熱イミド化および化学的イミド化のいずれかを適宜に選択しうるものである。本発明のポリイミドのその他の応用として、フレキシブルプリント回路基板、高密度記録用基板、テープキャリア、プラスチックレンズ等があげられる。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、実施例中の部とは重量部を表す。

#### 実施例1

N,N-ジメチルアセトアミド60部に化合物No.1のジアミン3.77部を溶解し、窒素雰囲気下、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物2.94部を加え、20～30℃で24時間反応させてポリアミド酸溶被を得た。この場合、ジアミンとカルボン酸二無水物はほぼ等モル仕込み、モノマー仕込み濃度が約10重量%になるように上記溶媒を使用した。上記のようにして得られたポリアミド酸溶被の20℃での回

転粘度は218cpであった。

この溶被をガラス板上にスピンドルコーターで皮膜を形成し、この皮膜を乾燥機中に入れ、250℃で1時間加熱して、イミド化させることにより厚み1μのポリイミドフィルムを作った。得られたフィルムは透明で均一なフィルムであった。なお上記フィルムについて赤外線吸収スペクトルを測定したところ、1728および1780cm<sup>-1</sup>にイミド基の特性吸収が認められ、このフィルムの示差熱分析による分解点は269℃であった。

#### 実施例2～17

実施例1と同様にして第1表に示したジアミン、カルボン酸二無水物よりポリアミド酸を得て、実施例1と同様にしてポリイミドフィルムを作った。第1表にポリアミド酸の粘度、ポリイミドフィルムの赤外線吸収スペクトルのイミド基の特性吸収強度および分解点を示す。

## 第 1 條

特開昭47-16333 (7)

実施例	ジアミン 化合物 No	固無水物 溶媒	粘度 (cp)	赤外線吸収 スペクトル( $\text{cm}^{-1}$ )	分解点 (°C)
2	1	PMDA DMA	8.79	1730 1784	270
3	1	CPDA DMA	5	1726 1782	268
4	2	PMDA DMA	1.5	1728	260
5	4	PMDA DMA	1.98	1726 1778	278
6	9	BPDA NMP	2.6	1728 1780	248
7	10	BPDA DMA	1.44	1722 1780	279
8	10	BZDA DMA	1.6	1732 1784	312
9	10	DCDA NMP	2.2	1728 1776	245
10	13	BPDA DMA	3	1728 1780	374
11	15	PMDA DMA	2.0	1728 1784	438
12	17	BZDA NMP	2.5	1728 1784	290
13	18	BPDA DMA	5.3	1720 1778	296
14	20	BPDA DMA	6	1722 1780	433
15	22	BPDA DMA	2.4	1724 1780	282
16	32	PMDA NMP	2.0	1728 1784	280
17	33	BPDA DMA	9.9	1722 1780	263

なお、第1表におけるPMDAはピロメリト酸ニ無水物、BPDAは3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ニ無水物、CPDAはシクロペンタンテトラカルボン酸ニ無水物、BZDAは3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ニ無水物、DMAはN, N-ジメチルアセトアミド、NMPはN-メチルピロリドンを示す。

## 実施例 18

N, N-ジメチルアセトアミド5.4部に化合物No. 1のジアミン3, 73部および1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン0. 025部(ジアミン全体の1モル%)を溶解し、窒素雰囲気下、ピロメリト酸ニ無水物2, 18部を加え、20~30°Cで24時間反応させてポリアミド酸溶液を得て、実施例1と同様にしてポリイミドフィルムを作った。

このフィルムについて赤外線吸収スペクトルを測定したところ、1730および1784  $\text{cm}^{-1}$

にイミド基の特性吸収が認められ、このフィルムの示差熱分析による分解点は270°Cであった。

## 実施例 19

N, N-ジメチルアセトアミド4.8部に化合物No. 20のジアミン6, 91部および4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル0, 8部を溶解し、窒素雰囲気下、ピロメリト酸ニ無水物4, 36部を加え、20~30°Cで24時間反応させてポリアミド酸溶液を得て、実施例1と同様にしてポリイミドフィルムを作った。

このフィルムについて赤外線吸収スペクトルを測定したところ、1722および1780  $\text{cm}^{-1}$ にイミド基の特性吸収が認められ、このフィルムの示差熱分析による分解点は470°Cであった。

## (発明の効果)

本発明のポリイミドは、テトラカルボン酸ニ無水物と、核置換基に鋼状置換基を導入した芳香族ジアミンを用いることにより、ポリアミド酸溶液の粘度を低下させ、イミド化時の脱水過程を円滑に進めて脱水温度を低下させ、さらに成膜性を向

上させて均質な平滑なフィルムにすることができる  
る。

特許出願人 日本カーリット株式会社